

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shuichiro SUGIMOTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: WATER- AND OIL-REPELLENT COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☒ Full benefit of the filing date of International Application Serial No. PCT/JP02/03956, filed April 19, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-127977	April 25, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

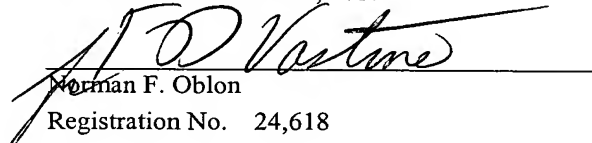
☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

AB-452
US-1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 4月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-127977

[ST.10/C]:

[JP2001-127977]

出 願 人

Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 4月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3028417

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010154

【提出日】 平成13年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/18

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 杉本 修一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 前川 隆茂

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

 【代表者】 石津 進也

 【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 042619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】撥水撥油剤組成物

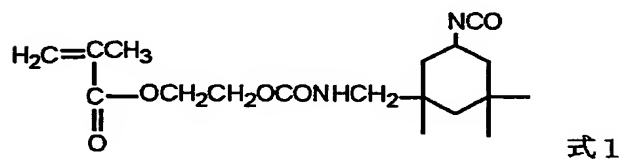
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記重合体（A）、水系媒体（B）及び界面活性剤（C）を含有し、かつ（A）／（B）／（C）の質量比が 100／100～500／1～10であることを特徴とする撥水撥油剤組成物。

重合体（A）：（1）ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートに基づく重合単位、（2）炭素数が 1～12 であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく重合単位、（3）炭素数が 16～22 であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく重合単位及び（4）2-イソシアネートエチルメタクリレート、下記式 1 の 1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルメタアクリレート及び下記式 2 の 1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルアクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上の化合物であり、かつイソシアネート基がブロック化された化合物に基づく重合単位、を含有する共重合体。

【化 1】



【化 2】



【請求項 2】

前記撥水撥油剤組成物が、有機ハロゲン原子（ただし、フッ素原子を除く。）を有する重合単位を含有する重合体及び／又は有機ハロゲン化合物（ただし、有機フッ素化合物を除く。）を含有しない請求項 1 に記載の撥水撥油剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、被処理物に耐久性に優れる撥水撥油性を付与でき、安全性や環境保全性に優れる撥水撥油剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、繊維製品や紙製品等を撥水撥油剤組成物で処理し、それらの表面に撥水撥油性や耐水耐油性を付与する技術が、日常衣料、スポーツ衣料、傘、テント、インテリア用品、包装紙等産業資材等の分野で広く使用されている。

【0003】

撥水撥油剤組成物としては、ポリフルオロアルキル基（以下、 R^f 基と記す。）を有するモノマに基づく重合単位を含有する重合体を、水又は水と有機溶媒の混合溶媒（以下、水系媒体という。）に分散させた水性分散液が知られている。

【0004】

このような水性分散液の製造方法として、 R^f 基を有するモノマを乳化重合させる方法や R^f 基を含有する重合体を水系媒体中で乳化剤を用いて乳化分散する方法が知られている。得られた水性分散液には、必要に応じて種々の添加剤が配合される。

【0005】

これまで、撥水撥油性の向上、洗濯や摩擦に対する耐久性の向上、耐水圧や耐油性の改良について、種々の撥水撥油剤組成物の検討実施されている。また、ポリエステル、ナイロン、アクリル等の合成繊維、綿、ウール、絹等の天然繊維等に対する適応性を向上させる検討も実施され、モノマ、界面活性剤、有機溶媒等について種々の提案がある。

【0006】

近年、環境保全性、安全衛生性の点から有機溶媒を使用する撥水撥油剤組成物から水系媒体を使用した撥水撥油剤組成物への転換が進んでいる。また、撥水撥油剤組成物がハロゲン原子（ただし、フッ素原子を除く。）を有する重合単位を

含有する重合体を含有しない撥水撥油剤組成物の開発が望まれている。

【0007】

さらに、経済性の点から少量で撥水撥油性、耐水耐油性が付与できる撥水撥油剤組成物、低い熱処理温度で撥水撥油効果の発現する撥水撥油剤組成物、加工条件の影響が小さく製品歩留りが高い撥水撥油剤組成物の開発が要望されている。

また、多様化する顧客ニーズに対応する撥水撥油剤組成物が求められている。例えば、水を使用するドライクリーニングシステムの普及、家庭へのタンブラー乾燥機の普及に伴い、水を用いた洗濯及びタンブラー乾燥時にも撥水撥油性の耐久性に優れる撥水撥油剤組成物の開発が望まれている。このような耐久性向上のために、 R^f 基を有する（メタ）アクリレートと塩化ビニルや塩化ビニリデン等を共重合して得た撥水撥油剤組成物に、メチロールメラミン樹脂やブロック化イソシアネート樹脂等のバインダーとその触媒とを併用する処理方法が広く用いられている。しかし、前述の有機塩素化合物の環境への影響の懸念や加工処方の煩雑性、加工布の硬い風合い、経済性等の点で充分満足できるものでなかった。

【0008】

また、メチロールメラミン樹脂はホルマリンを発生するので環境安全性の点で好ましくなく、ブロック化イソシアネート樹脂が被処理物を黄色く着色するので適用範囲が限られていた。さらに、これらのバインダーを併用すると、加工時の希釈液の安定性が低下したり、樹脂の沈降やゲル状物の発生し被処理物を汚染する等のトラブルの原因になることがあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、安全性、環境保全性に優れ、洗濯耐久性に優れる撥水撥油剤組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記重合体（A）、水系媒体（B）及び界面活性剤（C）を含有し、かつ（A）／（B）／（C）の質量比が100／100～500／1～10であることを特徴とする撥水撥油剤組成物を提供する。

【 0 0 1 1 】

重合体 (A) : (1) ポリフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレートに基づく重合単位、(2) 炭素数が 1 ~ 1 2 であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートに基づく重合単位、(3) 炭素数が 1 6 ~ 2 2 であるアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートに基づく重合単位及び (4) 2 - イソシアネートエチルメタクリレート、下記式 1 の 1, 3, 3 - トリメチル - 4 - イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルメタアクリレート及び下記式 2 の 1, 3, 3 - トリメチル - 4 - イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルアクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上の化合物であり、かつイソシアネート基がブロック化された化合物に基づく重合単位、を含有する共重合体。

【 0 0 1 2 】

【化 3】



【 0 0 1 3 】

【化 4】



【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

本明細書において、アクリレートとメタクレートとを総称して (メタ) アクリレートと記す。(メタ) アクリルアミド等の表記においても同様である。

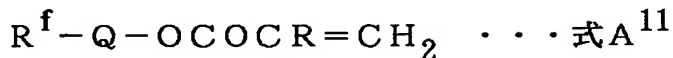
【 0 0 1 5 】

本発明における重合体 (A) は、(1) R^f 基を有する (メタ) アクリレート (a^1) に基づく重合単位、を含有する重合体である。

【 0 0 1 6 】

R^f 基を有する(メタ)アクリレート(以下、モノマ a^1 という。)とは、 R^f 基を有するアルコールと(メタ)アクリル酸のエステルである。モノマ a^1 としては、下記式 A^{11} で表される化合物が好ましい。ただし、式 A^{11} において、 R^f は R^f 基、Qは2価有機基、Rは水素原子又はメチル基を示す。

【0017】



式 A^{11} における R^f は、水素原子の2個以上がフッ素原子に置換されたアルキル基が好ましい。 R^f の炭素数は2~20が好ましく、特に6~16がより好ましい。 R^f は、直鎖構造でも分岐構造でもよく、直鎖構造がより好ましい。分岐構造の場合には、分岐部分が R^f の末端部分に存在し、かつ、炭素数1~4程度の短鎖が好ましい。 R^f 中には、エーテル性酸素原子又はチオエーテル性硫黄原子が含まれてもよい。 R^f の末端部分の構造としては、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 等が挙げられ、 $-CF_2CF_3$ が好ましい。

【0018】

R^f 中のフッ素原子の数は、 $[(R^f \text{中のフッ素原子数}) / (R^f \text{と同一炭素数のアルキル基中に含まれる水素原子数})] \times 100 (\%)$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、100%が最も好ましい。100%の場合の R^f はペルフルオロアルキル基である。

【0019】

ペルフルオロアルキル基の炭素数は、2~20が好ましく、特に6~16が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数が少ないと撥水性能及び撥油性能が低下する傾向となり、ペルフルオロアルキル基の炭素数が多いとモノマ a^1 の取扱いが困難になるおそれがある。

【0020】

R^f の具体例としては、以下の基が挙げられる。

C_4F_9- [たとえば、 $F(CF_2)_4-$ 、 $(CF_3)_2CF CF_2-$ 、 $(CF_3)_3C-$ 、又は $CF_3CF_2(CF_3)CF-$ 等の異性体構造のいずれか基]、 $C_5F_{11}-$ [たとえば、 $F(CF_2)_5-$ 等]、 $C_6F_{13}-$ [たとえば、 $F(CF_2)_6-$ 等]、 $C_7F_{15}-$ [たとえば、 $F(CF_2)_7-$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_4-$ 等]

、 C_8F_{17} - [たとえば、 $F(CF_2)_8$ -等]、 C_9F_{19} - [たとえば、 $F(CF_2)_9$ -、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6$ -等]、 $C_{10}F_{21}$ - [たとえば、 $F(CF_2)_{10}$ -等]、 $C_{12}F_{25}$ - [たとえば、 $F(CF_2)_{12}$ -等]、 $C_{13}F_{27}$ - [たとえば、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8$ -等]、 $C_{14}F_{29}$ - [たとえば、 $F(CF_2)_{14}$ -等]、 $C_{16}F_{33}$ - [たとえば、 $F(CF_2)_{16}$ -等] 等。

【0021】

R^f が、エーテル性酸素原子又はチオエーテル性硫黄原子を有する場合の具体例としては、以下の基が挙げられる。

$F(CF_2)_5OCF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_{1\sim5}CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]CF(CF_3)-$ 、 $F(CF_2CF_2CF_2O)_{1\sim5}CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2O)_{1\sim5}CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2)_5SCF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2S]_{1\sim5}CF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2SCF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2S]_{1\sim5}CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2CF_2S)_{1\sim5}CF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2S)_{1\sim5}CF_2CF_2-$ 等。

特に、 R^f としては、直鎖状のペルフルオロアルキル基が好ましい。

【0022】

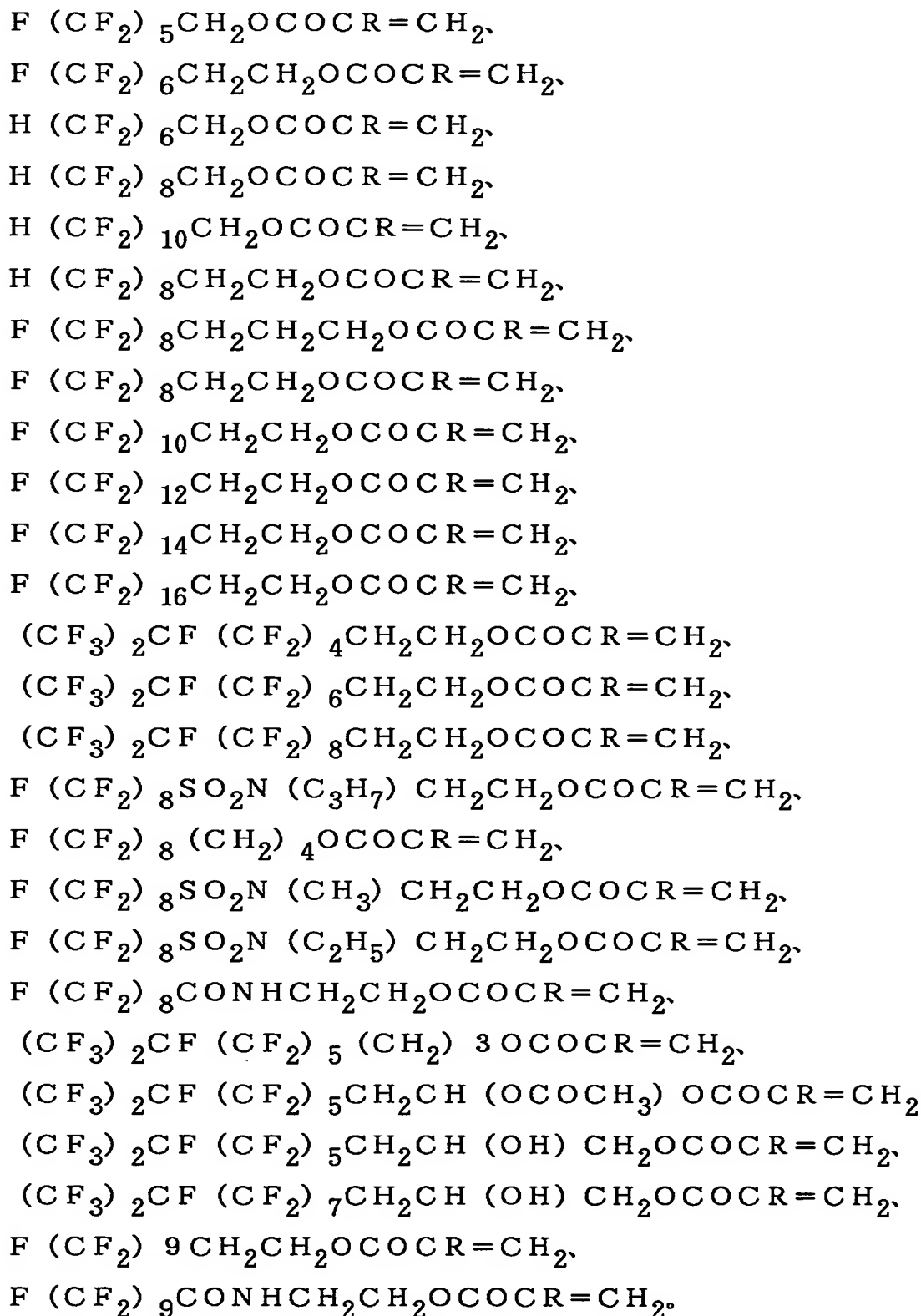
式 a^{11} におけるQとしては、 $-(CH_2)_{p+q}-$ 、 $-(CH_2)_pCONR^a(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pOCONR^a(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pSO_2NR^a(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pNHCONH(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pCH(OH)(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_pCH(OCOR^a)(CH_2)_q-$ 等が好ましい。ただし、 R^a は水素原子又はアルキル基を示す。また、 p 及び q は独立に0以上の整数、 $p+q$ は1～22の整数である。

【0023】

好ましくは、 $-(CH_2)_{p+q}-$ 、 $-(CH_2)_pCONR^a(CH_2)_q-$ 又は $-(CH_2)_pSO_2NR^a(CH_2)_q-$ であり、 q が2以上で、 $p+q$ が2～6である。より好ましくは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基又はヘキサメチレン基である。

【0024】

モノマ^{a1}の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。ただし、Rは水素原子又はメチル基を示す。



[0025]

本発明における重合体（A）中には、モノマ a^1 に基づく重合単位を 1 種単独又は 2 種以上を含んでもよい。2 種以上を含む場合、炭素数の異なる R^f を有するモノマ a^1 に基づく重合単位が好ましい。

【0026】

本発明において重合体（A）は、（1）モノマ a^1 とともに、（2）炭素数が 1 個から 12 個であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（以下モノマ a^2 という。）に基づく重合単位、（3）炭素数が 16 個から 22 個であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（以下モノマ a^3 という。）に基づく重合単位及び（4）2-イソシアネートエチルメタクリレート、1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルメタアクリレート及び 1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルアクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上の化合物であり、かつイソシアネート基がブロック化された化合物（以下モノマ a^4 という。）に基づく重合単位、を含有する。

【0027】

モノマ a^2 としては、不飽和結合を 1 個有するモノマが好ましい。モノマ a^2 は 1 種単独でも 2 種以上を併用してもよい。

【0028】

モノマ a^2 の具体例としては、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、エチレングリコールビス（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールビス（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールビス（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0029】

モノマ a^3 としては、不飽和結合を 1 個有するモノマが好ましい。モノマ a^2 は 1 種単独又は 2 種以上を併用してもよい。モノマ a^3 の具体例としては、セチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）ア

クリレート等が挙げられる。

【0030】

モノマ a^4 は、イソシアネート基がブロック化された構造を持つモノマである。イソシアネート基のブロック化に使用する化合物の具体例としては、2-ブタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、 ϵ -カプロラクタム、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、フェノール、メタノール、ジエチルマロネート、重亜硫酸塩、ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、インダゾール等が挙げられる。

【0031】

好ましくは、安定性や反応性の点から2-ブタノンオキシム、アセト酢酸エチル、ジエチルマロネート、ピラゾール、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾールが好ましく、最も好ましくは2-ブタノンオキシム、3-メチルピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾールである。

【0032】

本発明において、重合体(A)は、モノマ a^1 、モノマ a^2 、モノマ a^3 、モノマ a^4 以外にその他のモノマ(以下、モノマ a^5 という。)に基づく重合単位を含有してもよい。モノマ a^5 の具体例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン等のオレフィン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のフルオロオレフィン、酢酸ビニル等の有機酸ビニルエステル、スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリルアミド、置換(メタ)アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、アジリジニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールビス(メタ)アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアルキルエステル、N-置換アミノアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0033】

好ましくは、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)ア

クリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールビス（メタ）アクリレートである。

【0034】

重合体（A）における各重合単位の含有割合は、モノマ a^1 に基づく重合単位／モノマ a^2 に基づく重合単位／モノマ a^3 に基づく重合単位／モノマ a^4 に基づく重合単位が質量比で40～80／15～40／3～15／2～10が好ましい。より好ましくは、モノマ a^1 に基づく重合単位／モノマ a^2 に基づく重合単位／モノマ a^3 に基づく重合単位／モノマ a^4 に基づく重合単位が質量比で50～70／20～38／4～10／3～8である。

【0035】

重合体（A）がモノマ a^5 に基づく重合単位を含有する場合は、モノマ a^1 に基づく重合単位／モノマ a^2 に基づく重合単位／モノマ a^3 に基づく重合単位／モノマ a^4 に基づく重合単位／モノマ a^5 に基づく重合単位は質量比で40～80／15～35／5～15／2～10／0.5～10が好ましい。より好ましくは、モノマ a^1 に基づく重合単位／モノマ a^2 に基づく重合単位／モノマ a^3 に基づく重合単位／モノマ a^4 に基づく重合単位／モノマ a^5 に基づく重合単位は質量比で50～70／20～38／4～10／3～6／1～5である。

【0036】

本発明における水系媒体（B）は、水又は水と水溶性溶媒との混合溶媒が好ましい。水溶性溶媒としては、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選ばれる1種以上の溶媒が好ましい。水系媒体（B）としては、水又は水とプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールからなる群から選ばれる1種以上の溶媒との混合溶媒が、撥水撥油性、保存安定性、安全性の点からより好ましい。

【 0 0 3 7 】

本発明の撥水撥油剤組成物において、水系媒体（B）の含有量は、質量比で重合体（A）／水系媒体（B）が 1 0 0 ／ 1 0 0 ～ 5 0 0 が好ましい。また、水溶性溶媒が含まれる場合には、水溶性溶媒の含有量は、重合体（A）／水溶性溶媒の質量比で 1 0 0 ／ 0 . 1 ～ 5 0 が好ましく、1 0 0 ／ 1 0 ～ 4 5 がより好ましい。水溶性溶媒の含有量が少なすぎるとエマルションの凍結安定性が充分でないおそれがあり、多すぎると安全性、環境保全性から好ましくない。

【 0 0 3 8 】

本発明における界面活性剤（C）としては、ノニオン性界面活性剤が好ましい。また、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤又は両性界面活性剤の併用も好ましい。より好ましくは、ノニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤の併用である。

【 0 0 3 9 】

ノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤 $c^1 \sim c^6$ からなる群から選ばれる 1 種以上のノニオン性界面活性剤が好ましい。

【 0 0 4 0 】

界面活性剤 c^1 ：ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル又はポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテル、

界面活性剤 c^2 ：分子中に 1 個以上の炭素－炭素三重結合及び 1 個以上の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤、

界面活性剤 c^3 ：オキシエチレン鎖が 2 個以上連続して連なったポリオキシエチレン（以下、POEという。）鎖と、炭素数 3 以上のオキシアルキレン鎖が 2 個以上連続して連なった鎖とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤、

界面活性剤 c^4 ：分子中にアミノキシド基を有するノニオン性界面活性剤、

界面活性剤 c^5 ：ポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルの縮合物又はポリオキシエチレンモノ（置換フェニル）エーテルからなるノニオン性界面活性剤、

界面活性剤 c^6 : ポリオールの脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤

。

【 0 0 4 1 】

界面活性剤 c^1 におけるアルキル基、アルケニル基又はアルカポリエニル基（以下、まとめて R^c 基という。）は、炭素数 4 ～ 26 であるのが好ましい。 R^c 基は直鎖状又は分岐状が好ましい。分岐構造としては、2 級アルキル基、2 級アルケニル基又は 2 級アルカポリエニル基が好ましい。

【 0 0 4 2 】

R^c 基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ヘキサデシル基、ベヘニル基（ドコシル基）、及びオレイル基（9-オクタデセニル基）等が挙げられる。ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル又はポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルがより好ましい。 R^c 基は 1 種単独で又は 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 3 】

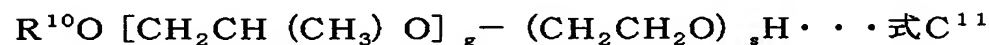
界面活性剤 c^1 のポリオキシアルキレン（以下、POA という。）鎖は、POE 鎖及び／又はポリオキシプロピレン（以下、POP という。）鎖が 2 個以上連なった鎖が好ましい。POA 鎖は、1 種単独又は 2 種以上の POA 鎖を併用してもよい。2 種からなる場合には、それらの連なり方はブロック状であることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

界面活性剤 c^1 としては、下記式 C^{11} で表される化合物がより好ましい。

【 0 0 4 5 】

【 化 5 】



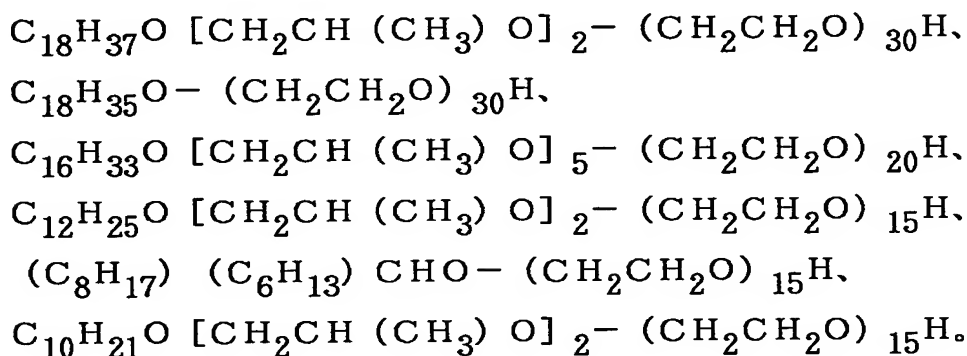
【 0 0 4 6 】

ただし、 R^{10} は炭素数 8 以上のアルキル基又は炭素数 8 以上のアルケニル基、 s は 5 ～ 50 の整数、 g は 0 又は 1 ～ 20 の整数、を示す。 g 及び s が 2 以上である場合、式 C^{11} 中の POE 鎖と POP 鎖とはブロック状に連結される。 R^{10} は

直鎖構造又は分岐構造、 s は 10 ～ 30 の整数、 g は 0 又は 1 ～ 10 の整数、が好ましい。 s が 4 以下又は g が 21 以上となると水に難溶性となり、水系媒体中に均一に溶解しないため撥水撥油剤組成物の被処理物への浸透性が低下する。 s が 51 以上となると被処理物の撥水性が低下する。

【 0 0 4 7 】

式 C^{11} で表される化合物の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、POE鎖とPOP鎖とはブロック状に連結される。



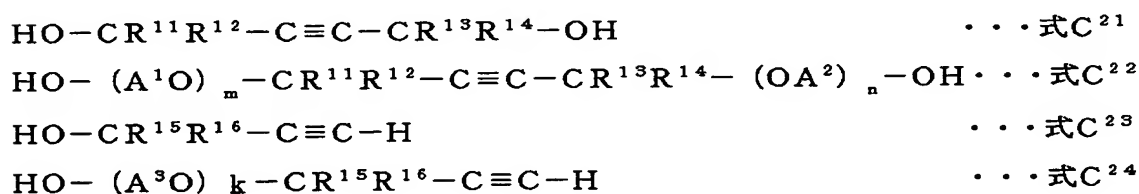
【 0 0 4 8 】

界面活性剤 c^2 としては、分子中に 1 個の炭素-炭素三重結合、及び 1 個又は 2 個の水酸基を有する化合物であるノニオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤 c^2 は、分子中に POA鎖を有してもよい。POA鎖としては、POE鎖、POP鎖、POE鎖とPOP鎖とがランダム状に連なった鎖、又は POE鎖とPOP鎖とがブロック状に連なった鎖、が挙げられる。

界面活性剤 c^2 の具体例としては、下記式 C^{21} 、下記式 C^{22} 、下記式 C^{23} 、又は下記式 C^{24} で表される化合物が好ましい。

【 0 0 4 9 】

【化 6】



【 0 0 5 0 】

ただし、 A^1 、 A^2 、及び A^3 はそれぞれ独立にアルキレン基を示し、 m 及び n

はそれぞれ 0 以上の整数、 $(m+n)$ は 1 以上の整数、 k は 1 以上の整数、を示す。 m 、 n 又は k がそれぞれ 2 以上である場合には、 A^1 、 A^2 、及び A^3 はそれぞれ 1 種単独で又は 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 1 】

$R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を示す。アルキル基としては炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基がより好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びイソブチル基等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

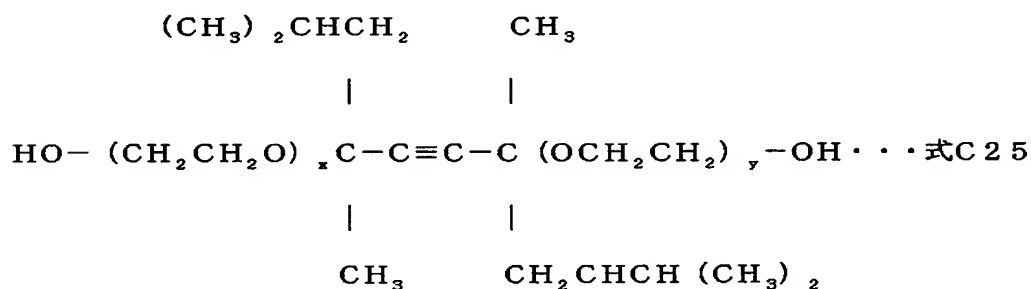
POA 鎖としては、POE 鎖、POP 鎖又は POE 鎖と POP 鎖とを含む鎖が好ましい。POA 鎖の繰り返し単位の数 は 1 ～ 50 が好ましい。

【 0 0 5 3 】

界面活性剤 c^2 としては、下記式 C^{25} で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、 x 及び y はそれぞれ 0 又は 1 ～ 30 の整数を示す。式 C^{25} で表わされるノニオン性界面活性剤は 1 種単独で又は 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 4 】

【 化 7 】



【 0 0 5 5 】

式 C^{25} のノニオン性界面活性剤としては、 x 及び y が 0、 x と y との和が平均 1 ～ 4 又は x と y との和が平均 10 ～ 30、であるノニオン性界面活性剤がより好ましい。

【 0 0 5 6 】

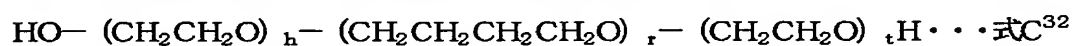
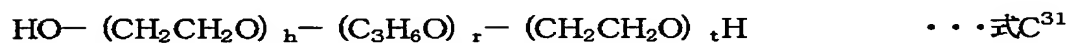
界面活性剤 c^3 における炭素数 3 以上の POA 鎖としては、ポリオキシテトラ

メチレン（以下、POTという。）及び／又はPOP鎖が好ましい。

界面活性剤 c^3 としては、下式 C^{31} 又は下式 C^{32} で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ここで、 h は 0 又は 1～200 の整数、 r は 2～100 の整数、 t は 0 又は 1～200 の整数を示す。 h が 0 である場合には t は 2 以上の整数、 t が 0 である場合には h は 2 以上の整数である。 $-C_3H_6O-$ 単位は、 $-CH(CH_3)CH_2-$ でも、 $-CH_2CH(CH_3)-$ でも、 $-CH(CH_3)CH_2-$ と $-CH_2CH(CH_3)-$ とが混在してもよい。POA 鎖は、ブロック状である。

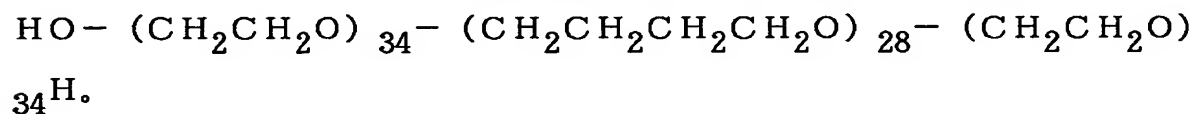
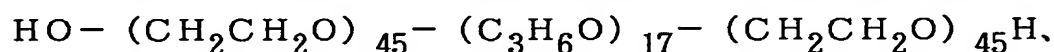
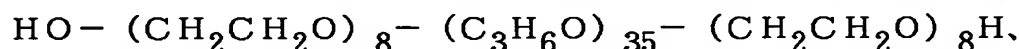
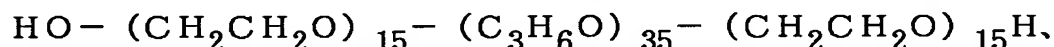
【0057】

【化8】



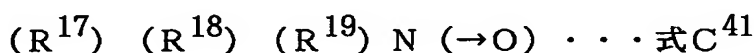
【0058】

界面活性剤 c^3 の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。



【0059】

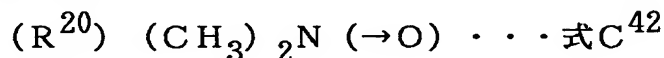
界面活性剤 c^4 としては、下記式 C^{41} で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。



ここで、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に 1 価炭化水素基を示す。本発明においては、アミノオキシド ($N \rightarrow O$) 基を有する界面活性剤をノニオン性界面活性剤として扱う。界面活性剤 c^4 は、1 種単独で又は 2 種以上を併用してもよい。

【0060】

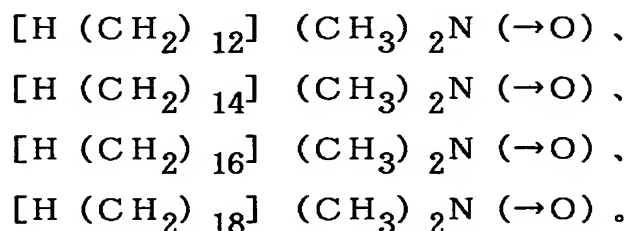
界面活性剤 c^4 としては、下記式 C^{42} で表されるノニオン性界面活性剤が、重合体 (A) の分散安定性の点から好ましい。



R^{20} は、炭素数 6 ～ 22 のアルキル基、炭素数 6 ～ 22 のアルケニル基、アルキル基 (炭素数 6 ～ 22) が結合したフェニル基又はアルケニル基 (炭素数 6 ～ 22) が結合したフェニル基、を示し、炭素数 8 ～ 22 のアルキル基又は炭素数 8 ～ 22 のアルケニル基が好ましい。

【 0 0 6 1 】

式 C^{42} で表されるノニオン性界面活性剤の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。



【 0 0 6 2 】

界面活性剤 c^5 における置換フェニル基としては、1 価炭化水素基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基又はスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

【 0 0 6 3 】

界面活性剤 c^5 としては、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテル、又はポリオキシエチレンモノ [(アルキル) (スチリル) フェニル] エーテルが好ましい。

【 0 0 6 4 】

ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物又はポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンモノ (ノニルフェニル) エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ (ノニルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (オクチルフェニル

) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (オレイルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(ノニル) (スチリル) フェニル] エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(オレイル) (スチリル) フェニル] エーテル等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

界面活性剤 c^6 におけるポリオールとは、グリセリン、ソルビタン、ソルビット、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンエーテル、ポリオキシエチレンソルビットエーテルを表わす。

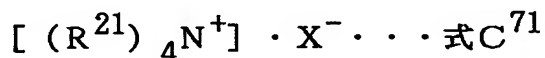
【 0 0 6 6 】

界面活性剤 c^6 としては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの 1 : 1 (モル比) エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルとオレイン酸との 1 : 4 (モル比) エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオクタデカン酸との 1 : 1 (モル比) エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルとオレイン酸との 1 : 1 (モル比) エステル、ドデカン酸とソルビタンとの 1 : 1 (モル比) エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの 1 : 1 又は 2 : 1 (モル比) エステル、オクタデカン酸とデカグリセリンとの 1 : 1 又は 2 : 1 (モル比) エステルが挙げられる。

【 0 0 6 7 】

本発明において、界面活性剤 (C) がカチオン性界面活性剤 c^7 を含む場合には、置換アンモニウム塩形のカチオン性界面活性剤を用いることが好ましい。置換アンモニウム塩形のカチオン性界面活性剤としては、窒素原子に結合する水素原子の 1 個以上が、アルキル基、アルケニル基又は末端が水酸基である POA 鎖で置換されたアンモニウム塩が好ましく、下記式 C^{71} で表される化合物がより好ましい。

【 0 0 6 8 】



ただし、 R^{21} は、水素原子、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 2 ~ 22 のアルケニル基又は末端が水酸基である POA 鎖であり、4 つの R^{21} は同じでも異なってもよいが、 R^{21} の少なくとも一つはアルキル基である。 X^- は対イオンを

示す。

【0069】

R^{21} は炭素数6～22の長鎖アルキル基又は炭素数6～22の長鎖アルケニル基が好ましい。 R^{21} が長鎖アルキル基以外のアルキル基である場合には、メチル基又はエチル基が好ましい。 R^{21} がPOA基である場合には、POE基が好ましい。 X^- としては、塩素イオン、エチル硫酸イオン、又は酢酸イオンが好ましい。

【0070】

式C⁷¹で表わされる化合物としては、モノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ（オクタデシル）モノメチルジ（ポリエチレングリコール）アンモニウムクロリド、ジ（牛脂アルキル）ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩等が挙げられる。

【0071】

本発明において、界面活性剤（C）が両性界面活性剤 c^8 を含む場合には、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類又は酢酸ベタイン等形の両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤 c^8 の具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

【0072】

界面活性剤（C）の含有量は、重合体（A）／界面活性剤（C）の質量で100／1～10であり、100／3～8が好ましい。界面活性剤（C）の含有量が少なすぎるとエマルションの安定性が低下し、多すぎると撥水撥油性能の耐久性が低下したり染色堅牢度が損われる。

【0073】

界面活性剤（C）として、カチオン性界面活性剤 c^7 及び／又は両性界面活性剤 c^8 を使用する場合には、ノニオン性界面活性剤 $c^1 \sim c^6$ を併用することが好ましい。カチオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤の含有量は、質量比で

重合体 (A) / カチオン性界面活性剤が 1 0 0 / 0. 1 ~ 2 が好ましく、重合体 (A) / 両性界面活性剤が 1 0 0 / 0. 1 ~ 2 が好ましい。含有量が多すぎる場合には染色加工助剤との併用性が低下する。

【 0 0 7 4 】

本発明における重合体 (A) の製造方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が使用できるが、乳化重合法がより好ましい。乳化重合法では、重合開始剤、連鎖移動剤を加えた水系媒体中で、界面活性剤 (C) の存在下にモノマ a¹、モノマ a²、モノマ a³ 及びモノマ a⁴ を共重合させることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

重合開始剤は、水溶性又は油溶性の重合開始剤が好ましく、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤等の汎用の開始剤が重合温度に応じて使用できる。重合開始剤としては、水溶性開始剤が好ましく、特にアゾ系化合物の水溶性塩がより好ましい。重合温度は特に限定されないが、20 ~ 150℃ が好ましい。

【 0 0 7 6 】

連鎖移動剤としては、芳香族系化合物又はメルカプタン類が好ましく、アルキルメルカプタン類がより好ましい。具体例としては、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ステアシルメルカプタン又は α -メチルスチレンダイマ $\text{CH}_2=\text{CPhCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ (ただし、Ph はフェニル基を示す。) 等が挙げられる。

【 0 0 7 7 】

本発明において、乳化重合開始前に、モノマ、界面活性剤及び水系媒体からなる混合物を、ホモミキサー又は高圧乳化機等で混合分散 (前乳化ともいう。) することも好ましい。重合開始前に重合混合物をあらかじめ混合分散すると、最終的に得られる重合体 (A) の重合収率が向上するので好ましい。

【 0 0 7 8 】

重合体 (A) は、水系媒体中に粒子として分散させることが好ましい。水系媒体中に分散させた重合体 (A) の平均粒子径は 10 ~ 1000 nm が好ましく、

10～300nmがより好ましく、10～200nmが最も好ましい。平均粒子径が10 μ m未満では、安定な分散液を得るために多量の界面活性剤が必要であり、被処理物の撥水撥油性が低下したり、染色された布帛類を処理すると色落ちする。平均粒子径が1000nm超では、水系媒体中で分散粒子が安定でなく沈降する。なお、平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定される。

【0079】

本発明の撥水撥油剤組成物には、種々の添加剤を含有してもよい。この添加剤としては、重合体(A)とは異なる、重合体エクステンダー、撥水剤、撥油剤、架橋剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤、ステインブロッカー、難燃剤、防虫剤等が挙げられる。

本発明の撥水撥油剤組成物中の固形分の量は10～40質量%が好ましく、エマルションの保存安定性や輸送コスト等の見地から15～30質量%がより好ましい。

【0080】

本発明の撥水撥油剤組成物が適用される被処理物としては、単繊維、複合繊維、布地、カーペット等の繊維織物、毛皮等の皮革製品、紙、木、プラスチック、ガラス、金属、金属酸化物、石綿、レンガ、セメント等の窯業製品等が挙げられ、特に繊維織物に適用することが好ましい。

【0081】

繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維等の無機繊維、又はこれらの混合繊維の織物が挙げられる。

【0082】

本発明の撥水撥油剤組成物は、目的や用途等に応じて任意の濃度に希釈し、被処理物に塗布させる。被処理物への塗布方法は、被処理物の種類や組成物の調製形態等に応じて、任意の方法が採用されうる。たとえば、浸漬塗布法では、撥水

撥油剤組成物の希釈溶液に被処理物が浸漬され塗布された後、処理物が乾燥される。浸漬時、必要ならば適当な架橋剤を併用し、高温でキュアリング処理を行うことも好ましい。

【0083】

例えば、衣料用のナイロン、ポリエステルや綿等繊維織物进行处理する場合に、織物の風合いを保ちながら適度な撥水撥油性を得るため及び経済性から、処理浴中の不揮発分濃度は0.1～3質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。また、繊維表面で撥水撥油剤がフィルム形成し十分に接着させるため、次いで80～200℃で、30～300秒間の乾燥及びキュアリング等の熱処理を行うことが好ましい。

【0084】

【実施例】

以下の重合例及び実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されない。例1～5が実施例であり、例6～17が比較例である。なお、加工処理液の作成、撥水撥油性評価布の作成、加工浴安定性評価、撥水性評価、撥油性評価、耐洗濯性評価、黄変評価及び風合い評価は以下の方法によった。

【0085】

〔加工処理液の作成〕

撥水撥油剤組成物を水道水を用いて不揮発分濃度が1質量%となるように調製したものを加工処理液とした。比較例としては、市販のフッ素系撥水撥油剤とメチロールメラミン型樹脂（架橋剤）とその触媒、及び市販のフッ素系撥水撥油剤と市販のブロック化イソシアネート型架橋剤（樹脂）の2つの加工処理液についても同様に作成した。

【0086】

〔撥水撥油性評価布の作成〕

未染色、シルケット加工済みの綿(100%)ブロード布を加工処理液に浸漬し、ウェットピックアップを70質量%となるように2本のゴムローラーの間で布を絞った。処理された布を110℃で60秒間乾燥し、ついで170℃で90秒間熱処理し評価布を作成した。また、染色及びフィックス剤で処理されたナイロ

ンタスラン布の場合には、ウェットピックアップを60質量%とした以外は綿(100%)ブロード布と同様にして評価布を作成した。

【0087】

[加工浴安定性評価]

加工処理液と同様に評価液を調製した。各評価液を100mlずつガラス製サンプルビンにいれて、40℃の恒温試験機に静置し、24時間後の評価液の状態を目視で評価した。

【0088】

[撥水性評価]

JIS-L1092 1992のスプレー試験により行い、表1に示す撥水性ナンバーで表した。それぞれの中間の撥水性ナンバーを示すものについては上付きの+及び-の符号をつけ、+が良いもの、-が劣るものを示した。

【0089】

【表1】

撥水性ナンバー	状態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

【0090】

[撥油性評価]

AATCC-Test Method 118-1997により行い、表2に示す撥油性ナンバーで表した。

【0091】

【表2】

撥油性 ナンバー	試験溶液	表面張力 mN/m(25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジオール65部 ／ヘキサデカン35部	29.6
1	ヌジオール	31.2
0	1におよばないもの	—

【0092】

[耐洗濯性評価]

JIS L1092:1998 5.2a) 3) C法に従い、綿ブロード布については家庭洗濯5回相当、ナイロンタスラン布については10回相当の洗濯を行った（それぞれ、HL-5、HL-10という。）。洗濯には社大栄科学精器製全自動繰り返し洗濯試験機AWS-30、洗剤には花王社製アタック、を用いた。洗濯後は、風乾及び試験用ピンテーターを用いて加熱乾燥を行った。風乾は、温度25℃、湿度60%RHで一晩行った。加熱乾燥は、75℃、5分間行った。洗濯前及び洗濯後の撥水性、撥油性を評価した。洗濯後については風乾での評価と加熱乾燥後（条件75℃、5分間乾燥）の撥水撥油性を評価した。

【0093】

[黄変評価]

撥水撥油性評価布と同様にして未染色、シルケット加工済みの綿(100%)ブロード布の加工を行い、これらの変色の具合を目視で評価した。

【0094】

〔風合い評価〕

撥水撥油性評価布と同様にして未染色、シルケット加工済みの綿(100%)ブロード布及び染色、フィックス処理済みナイロンタフタ布の加工を行い、官能試験により風合いを評価し、表3の5段階評価で示した。

【0095】

【表3】

評価	風合い
5	未処理布より柔らかく感じる
4	未処理布よりやや柔らかく感じる
3	未処理布と変わらない
2	未処理布よりやや硬く感じる
1	未処理布より硬く感じる

【0096】

〔重合例〕

1 Lのガラス製ビーカーに、ペルフルオロアルキルエチルアクリレート [$\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 n が6～16の混合物で、 n の平均値は9である。純度93.6質量%。以下FAという。]の158.7g、ブチルメタクリレートの97.2g、ステアリルアクリレートの13.5g、2-ブタノンオキシムでイソシアネート基がブロック化された2-イソシアネートエチルメタクリレートの10.8g、ドデシルメルカプタン(DOSH)の0.8g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル(エチレンオキシサイドの平均付加モル数30)(日本油脂社製、ノニオンE230)の10.8g、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体(日本油脂社製、プロノン204)の1.4g、4,7-ビスポリオキシエチレンオキシ-2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン(Air Products and Chemical Inc. 社製、サーフィノール485)の1.4g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド(純度63%)の4.3g、ジプロピレングリコールの108g、イオン交換水の389.9g、酢酸の1.9gを投入した。

【 0 0 9 7 】

このピーカを湯浴中で 5 0℃ に加熱し、内容物をホモミキサー（特殊機化社製、TK ホモミクサー MK 2）を用いて混合し混合液を得た。この混合液を 5 0℃ に保ちながら高圧乳化器（APV ゴーリン社製、LAB 6 0 - 1 0 TBS）を用い、圧力 4 0 MP a で乳化した。

【 0 0 9 8 】

得られた乳化液の 6 9 8. 8 g を 1 L のオートクレーブに移液し 3 0℃ 以下に冷却した。2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン]（和光純薬社製、VA - 0 6 1）の 1. 2 g を加えた後に気相を窒素置換した。攪拌しながら温度を 6 0℃ に上げて 8 時間重合し、乳白色のエマルションを得た。

【 0 0 9 9 】

得られたエマルジョンをろ紙（アドバンテック社製、C - 6 3）を用いて加圧ろ過した。加圧ろ過後のエマルジョンを 1 2 0℃、4 時間の条件で乾燥して求めた不揮発分濃度（以下、固形分濃度という）は 3 5. 0 質量%、動的光散乱粒子径測定装置（大塚電子製、ELS - 8 0 0）で測定した分散粒子の平均粒子径は 1 2 5 nm であった。エマルジョンをイオン交換水で濃度 2 0 % に調整しての撥水撥油剤組成物を得た。

【 0 1 0 0 】

〔重合例 2 ～ 9〕

表 4 又は表 5 の原料組成を用いて、重合例 1 と同様にして撥水撥油剤組成物 2 ～ 9 を得た。原料の略号は以下の通り。

FA：上記ペルフルオロアルキルエチルアクリレート、

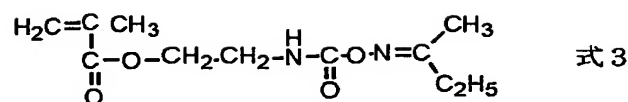
BMA：ブチルメタクリレート、StA：ステアリルアクリレート、

VMA - 7 0：ステアリルメタクリレートとベヘニルメタクリレート混合物（日本油脂社製、ブレンマー VMA - 7 0）。

MOI - BM：2 - ブタノンオキシムでイソシアネート基がブロック化された 2 - イソシアネートエチルメタクリレート（下記式 3 の化合物）。

【 0 1 0 1 】

【化 9】

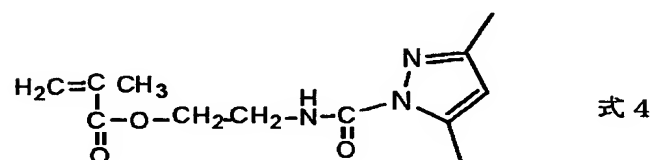


【0102】

MOI-PY: 3, 5-ジメチルピラゾールでイソシアネート基がブロック化された 2-イソシアネートエチルメタクリレート (下記式 4 の化合物)。

【0103】

【化 10】

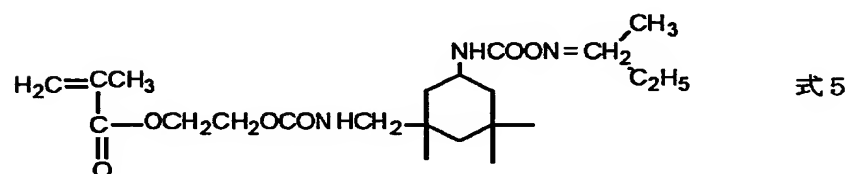


【0104】

VI-BM: 2-ブタノンオキシムでイソシアネート基がブロック化された 1, 3, 3-トリメチル-4-イソシアネートシクロヘキシルメチルアミドオキシエチルメタアクリレート (下記式 5 の化合物)。

【0105】

【化 11】



【0106】

BMAA: N-ブトキシメチルアクリルアミド、P204: ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体 (日本油脂社製、プロノン204)、E230: ポリオキシエチレンオレイルエーテル (エチレンオキサイドの平均付加モル数30) (日本油脂社製、ノニオンE230)、S485: 4, 7-ビスポリオキシエチレン-2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン (Air Products and Chemical Inc. 社製、サーフィノール485)、STMAC: ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、SLS: ラウリル硫酸ナトリウム、DPG: ジプロピレングリコール、DoSH: ノル

マルドデシルメルカプタン、VA-061:2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] (和光純薬社製)、V-501:4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸) (和光純薬社製)。

【0107】

【表4】

原料	重合例1	重合例2	重合例3	重合例4	重合例5
FA	158.7	158.7	158.7	158.7	158.7
BMA	97.2	91.8	91.8	91.8	91.8
StA	13.5	13.5	13.5	—	—
VMA-70	—	—	—	—	13.5
GMA	—	5.4	5.4	5.4	5.4
MOI-BM	10.8	10.8	—	—	—
MOI-py	—	—	10.8	—	—
VI-BM	—	—	—	10.8	—
BMAA	—	—	—	—	—
P204	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
E230	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
S485	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
STMAC	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
SLS	—	—	—	—	—
Na ₂ CO ₃	—	—	—	—	—
酢酸	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG	108	108	108	108	108
水	389.9	389.9	389.9	389.9	389.9
D ₂ O SH	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
VA-061	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
V-501	—	—	—	—	—
粒子径(μm)	125	132	140	115	151

【0108】

【表 5】

原料	重合例 6	重合例 7	重合例 8	重合例 9
FA	158.7	158.7	158.7	159.0
BMA	105.3	—	91.8	91.9
StA	—	105.3	13.5	13.5
VMA-70	—	—	—	—
GMA	5.4	5.4	5.4	5.4
MOI-BM	10.8	10.8	—	10.8
MOI-py	—	—	—	—
VI-BM	—	—	—	—
BMAA	—	—	10.8	—
P204	1.4	1.4	1.4	1.4
E230	10.8	10.8	10.8	10.8
S485	1.4	1.4	1.4	1.4
STMAC	4.3	4.3	4.3	—
SLS	—	—	—	2.7
Na ₂ CO ₃	—	—	—	0.7
酢酸	1.9	1.9	1.9	1.9
DPG	108	108	108	108
水	389.9	389.9	389.9	392.1
DOSH	0.8	0.8	0.8	0.8
VA-061	1.2	1.2	1.2	—
V-501	—	—	—	1.2
粒子径(μm)	125	263	180	204

【0109】

【例 1】

重合例 1 で得た撥水撥油剤組成物を用いて表 6 に示す処方により、加工性評価、加工浴安定性評価、撥水性評価、撥油性評価、耐洗濯性評価、黄変評価及び風

合い評価を実施した。結果を表 7 ～ 9 に記載した。

【 0 1 1 0 】

[例 2 ～ 1 7]

表 6 に示す撥水撥油剤組成物を用いて、表 6 に示す処方により、加工性評価、加工浴安定性評価、撥水性評価、撥油性評価、耐洗濯性評価、黄変評価及び風合い評価を実施した。結果を表 7 ～ 9 に記載した。比較例に使用した市販撥水撥油剤は以下の通り。

【 0 1 1 1 】

AG-480：旭硝子社製固形分濃度 2 0 % のフッ素系撥水撥油剤（有機塩素含有）アサヒガード AG-480、

TG-561：ダイキン社製固形分濃度 3 0 % のフッ素系撥水撥油剤（有機塩素含有）ユニダイン TG-561、

M-3：住友化学社製トリメチロールメラミン系架橋剤スミテックスレジン M-3、

触媒：住友化学社製メラミン樹脂用有機アミン系触媒ミテックスアクセレーター、

BP-11：市販ブロック化イソシアネート架橋剤、明成化学工業社製メイカネート BP-11。

【 0 1 1 2 】

【表 6】

	撥水撥油剤組成物		M-3/触媒	BP-11
	種類	濃度	濃度	濃度
例 1	重合例 1	1%	—	—
例 2	重合例 2	1%	—	—
例 3	重合例 3	1%	—	—
例 4	重合例 4	1%	—	—
例 5	重合例 5	1%	—	—
例 6	重合例 6	1%	—	—
例 7	重合例 7	1%	—	—
例 8	重合例 8	1%	—	—
例 9	重合例 9	1%	—	—
例 1 0	重合例 8	1%	0.3%/0.3%	—
例 1 1	重合例 8	1%	—	2%
例 1 2	AG-480	1%	—	—
例 1 3	AG-480	1%	0.3%/0.3%	—
例 1 4	AG-480	1%	—	2%
例 1 5	TG-561	1%	—	—
例 1 6	TG-561	1%	0.3%/0.3%	—
例 1 7	TG-561	1%	—	2%

【0 1 1 3】

【表 7】

	撥水撥油剤組成物	撥水性/撥油性、綿ブロード布		
		初期	HL-5 風乾	HL-5 75℃ 乾燥
例 1	重合例 1	100/5	70 ⁺ /2	80/2
例 2	重合例 2	100/5	80 ⁻ /2	80 ⁺ /3
例 3	重合例 3	100/5	70 ⁺ /2	80 ⁺ /2
例 4	重合例 4	100/5	70/1	80 ⁻ /2
例 5	重合例 5	100/4	70 ⁺ /2	80/2
例 6	重合例 6	100 ⁻ /4	70 ⁻ /1	70 ⁺ /1
例 7	重合例 7	100 ⁻ /4	70 ⁻ /0	70/1
例 8	重合例 8	100 ⁻ /4	50/1	70 ⁻ /1
例 9	重合例 9	70/2	50/0	70 ⁻ /1
例 11	重合例 8	100/4	70 ⁺ /2	80/2
例 12	AG-480	100/4	50/0	50 ⁺ /0
例 14	AG-480	100/4	80 ⁻ /2	90/2
例 15	TG-561	100/5	50/1	50 ⁺ /1
例 17	TG-561	100 ⁻ /5	70/2	80/2

【0 1 1 4】

【表 8】

	撥水撥油剤組成物	撥水性/撥油性、ナイロントスラン布		
		初期	HL-10 風乾	HL-10 75℃乾燥
例 1	重合例 1	100/5	70/3	100 ⁻ /4
例 2	重合例 2	100/5	70/3	100 ⁻ /4
例 3	重合例 3	100/5	70/3	100 ⁻ /4
例 4	重合例 4	100/5	70/2	80 ⁺ /3
例 5	重合例 5	100/4	70/2	90/4
例 6	重合例 6	100/4	70 ⁻ /3	80 ⁺ /3
例 7	重合例 7	100/4	70 ⁻ /1	80/2
例 8	重合例 8	100/5	50/0	50 ⁺ /0
例 9	重合例 9	80/2	0/0	50/0
例 10	重合例 8	100/5	80/2	90/3
例 11	重合例 8	100/5	70/1	80 ⁺ /3
例 12	AG-480	100/4	50/0	50/1
例 13	AG-480	100/5	80/3	100 ⁻ /3
例 14	AG-480	100/4	70/2	80 ⁺ /3
例 15	TG-561	100/5	50/0	50 ⁺ /0
例 16	TG-561	100/5	90/3	100 ⁻ /4
例 17	TG-561	100/5	70/3	90 ⁻ /4

【0115】

【表 9】

	撥水撥油剤組成物	黄変性の有無	風合い	加工浴安定性
例 1	重合例 1	無	4	変化無し
例 2	重合例 2	無	3	変化無し
例 3	重合例 3	無	3	変化無し
例 4	重合例 4	無	3	変化無し
例 5	重合例 5	無	3	変化無し
例 6	重合例 6	無	3	変化無し
例 7	重合例 7	無	2	変化無し
例 8	重合例 8	無	3	変化無し
例 9	重合例 9	無	3	白濁
例 1 0	重合例 8	無	2	白濁
例 1 1	重合例 8	有り	2	一部沈降
例 1 2	AG-480	無	4	変化無し
例 1 3	AG-480	無	2	白濁
例 1 4	AG-480	有り	2	一部沈降
例 1 5	TG-561	無	2	変化無し
例 1 6	TG-561	やや有り	1	一部沈降
例 1 7	TG-561	有り	1	一部沈降

【 0 1 1 6 】

【発明の効果】

本発明の撥水撥油剤組成物は、被処理物に耐久性に優れた撥水撥油性を付与でき、被処理物の黄変や風合いの粗硬化を引起こさない。また、従来の処方に比較して加工処方が簡便で、加工浴の安定性にも優れ、取り扱いが容易で経済性にも優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐久性に優れ、安全性、環境保全性に優れる撥水撥油剤組成物の提供。

【解決手段】 ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートに基づく重合単位、炭素数が 1 ～ 1 2 であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく重合単位、炭素数が 1 6 ～ 2 2 であるアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに基づく重合単位、及びブロック化イソシアネート基を有する特定の化合物に基づく重合単位、を含有する重合体（A）、水系媒体（B）及び界面活性剤（C）を含有し、かつ（A）／（B）／（C）の質量比が 1 0 0 ／ 1 0 0 ～ 5 0 0 ／ 1 ～ 1 0 である撥水撥油剤組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日	1999年12月14日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
氏 名	旭硝子株式会社